Zur Kenntniss der Diazoamidokörper.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

Bruno Bardach
aus Wien.

WIEN
1892.

DRUCK VON A. DIGGELMANN, USTER.

Zur Kenntniss der Diazoamidokörper.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

Bruno Bardach
aus Wien.

WIEN
1892.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548828_0087

Vorliegende Untersuchungen wurden während des Sommersemesters 1891 und des Wintersemesters 1891/92 im chemisch-analytischen Laboratorium des Polytechnikums Zürich ausgeführt.

An erster Stelle sei es mir gestattet, meinem verehrten Lehrer

Herrn **Prof. Dr. H. Goldschmidt**

für das stets bereitwillige Entgegenkommen, sowie für das grosse Interesse, welches er meiner Arbeit, die ich auf seine Veranlassung unternommen hatte, zuwandte, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Die Umlagerung der Diazoamidokörper in die isomeren Amidoazoverbindungen ist eine Reaction, über deren Verlauf so gut wie nichts bekannt ist. Man findet zwar häufig die Meinung vertreten, die Umwandlung erfolge in der Weise, dass der Diazoamidokörper unter dem Einfluss der Salzsäure des bei dem Process betheiligten Chlorhydrats in ein Diazochlorid und ein aromatisches Amin gespalten wird, die dann unter Bildung eines Amidokörpers reagiren. Indessen liegt das Ungenügende einer solchen Erklärung auf der Hand. Warum sollen in diesem Fall gerade ein Diazochlorid und ein Amin sich zu einem Amidoazokörper condensiren, während sie sonst unter gleichen Bedingungen Diazoamidokörper liefern? Versuche, die weiter unten mitgetheilt werden, sollen übrigens das Unhaltbare dieser Anschauung darthun.

Ein Weg, in den Mechanismus der Umlagerung einen Einblick zu erhalten, schien sich in dem Studium solcher Processe zu bieten, bei welchen durch Anwendung eines Amins, das nicht derselben Reihe, wie der Diazoamidokörper angehört, nichtisomere Amidoazokörper entstehen. Solche Versuche sind schon angestellt worden. So haben z. B. *Zincke* und *Jänke*[1]) beobachtet, dass bei der Einwirkung von salzsaurem *p*-Toluidin auf Diazoamidobenzol in einer *p*-Toluidinlösung *o*-Amidoazotoluol entsteht, bei der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf *p*-Diazoamidotoluol in Anilinlösung *p*-Toluolazoanilin. Es ist nun sehr wahrscheinlich, dass derartige Umlagerungen nicht in einer einzigen Phase verlaufen, sondern dass zunächs Zwischenproducte entstehen, die erst im weiteren Verlauf der Reaction

[1]) Berichte XXI, 548.

den schliesslich resultirenden Amidoazokörper liefern. Gelingt es, derartige Zwischenkörper zu fassen, so wird sich vielleicht eine Erklärung des Umlagerungsprocesses eher beibringen lassen. Es handelte sich also darum, ein Mittel zu finden, die Reaction gerade nur soweit gehen zu lassen, dass sich eines der möglichen Zwischenproducte gebildet hat.

Dieses Ziel liess sich auf kryoskopischem Wege erreichen. Bei den zu diesem Zwecke vorgenommenen Umwandlungen wurden die schon von *Goldschmidt* [1]) bestimmten Gefrierpunktsdepressionen, welche die in Betracht kommenden Körper bei der Lösung in *p*-Toluidin hervorrufen, benützt. Wenn es z. B. um die oben erwähnte Umwandlung von Diazoamidobenzol in *o*-Amidoazotoluol handelt, so kommen in Betracht das Anfangs- und das Endproduct, Diazoamidobenzol einerseits und Amidoazotoluol und Anilin andererseits und salzsaures *p*-Toluidin, das Umlagerungsmittel.

Wenn man nun mit gewogenen Mengen Diazoamidobenzol, salzsaures *p*-Toluidin und p-Toluidin arbeitet und den Gefrierpunkt der Lösung des Diazoamidobenzols in *p*-Toluidin vor dem Eintragen des salzsauren Salzes bestimmt hat, so ist man im Stande, die Depression zu berechnen, welche der Abspaltung von 1 und 2 Mol. Anilin entspricht und die Reaction gerade dann zu unterbrechen, wenn einer dieser Punkte erreicht ist. Von dieser Ueberlegung ausgehend, habe ich die Reaction einer Reihe von Diazoamidokörpern mit salzsaurem p-Toluidin in *p*-Toluidinlösung untersucht, woran sich Reactionen mit salzsaurem Anilin in Anilinlösung anschlossen.

I. Verhalten von Diazoamidokörpern gegen *p*-Toluidin und salzsaures p-Toluidin.

a) Diazoamidobenzol.

Zunächst wurde festgestellt, dass die der Gleichung

$$C_6H_5 . N_2 . NH . C_6H_5 + 2C_7H_7NH_2 = C_7H_7 . N_2H . C_7H_6 . NH + 2C_6H_5NH_2$$

[1]) Berichte XXIV, 2317.

entsprechende Abspaltung von zwei Molekülen Anilin auf kryoskopischem Wege nachweisbar ist. In einem *Beckmann*'schen Apparat zur Moleculargewichtsbestimmung mittelst der Gefrierpunktmethode wurde eine gewogene Menge Diazoamidobenzol in einem gleichfalls gewogenen Quantum von *p*-Toluidin gelöst. Dann wurde der Gefrierpunkt bestimmt und nun salzsaures p-Toluidin, gleichfalls gewogen, eingetragen. Der Gefrierpunkt wurde hierdurch entsprechend der Menge des salzsauren Salzes erniedrigt, und sank dann, Anfangs schnell, dann langsamer, bis die der Abspaltung von zwei Molekülen entsprechende Erniedrigung erreicht war. Aber auch dann war er noch nicht constant, sondern fiel, als von 10 zu 10 Minuten neue Bestimmungen vorgenommen wurden, noch fortwährend um 0.01 bis 0.02°. Diese Beobachtung ist aber nicht befremdlich. Bekanntlich ist der Uebergang von Diazoamidokörpern in Amidoazokörper kein glatter. Hierbei findet ja die Bildung von Azopheninen und ähnlichen Verbindungen statt. In der That zeigte es sich, als *p*-Diazoamidotoluol mit salzsaurem Toluidin in *p*-Toluidinlösung behandelt wurde, dass auch hierbei eine fortwährende geringe Gefrierpunktserniedrigung wahrnehmbar war. Wenn die Umsetzung genau nach der Theorie verliefe, dürfte, abgesehen von der durch das salzsaure Salz hervorgerufenen Depression keine weitere eintreten. Denn Diazoamidotoluol und das isomere Amidoazotoluol, das Anfangs- und das Endproduct, zeigen nahezu die gleiche Moleculardepression.

Wichtiger als das fortwährende Sinken des Gefrierpunktes war eine andere Beobachtung, die bei dem vorhin erwähnten Versuch mit Diazoamidobenzol gemacht wurde. Es zeigte sich nämlich, dass die Toluidinlösung auch nach dem Eintragen des salzsauren Toluidins ihre hellgelbe Farbe und Durchsichtigkeit beibehielt. Erst dann, als sich die Depression der theoretischen näherte, trat die für eine Lösung von Amidoazotoluol charakteristische Dunkelrothfärbung ein. Diese Färbung wurde um so intensiver, je mehr der Gefrierpunkt unter den theoretischen herabsank.

Dies liess sich so erklären, dass das Diazoamidobenzol nicht sofort in den Amidoazokörper übergehe, sondern zuerst unter Austausch von Anilin gegen Toluidin in eine neue Diazoamidoverbindung

übergeführt werde, die dann erst im weitern Verlauf der Reaction Amidoazotoluol liefert. *Zincke* und *Jänke* hatten schon die Vermuthung ausgesprochen, dass bei dieser Reaction Diazoamidobenzoltoluol, nach den Untersuchungen von *H. Goldschmidt* und *Molinari*[1]) $C_6H_5 . N = N . NH . C_7H_7$ intermediär entstehe. Dies liess sich auf kryoskopischem Wege prüfen. Zunächst musste aber die Moleculardepressionsconstante dieser Verbindung festgestellt werden. Wenn es auch sehr wahrscheinlich war, dass sich diese von der anderer Diazoamidoverbindungen nicht wesentlich unterscheiden würde, so war eine Bestimmung derselben doch unerlässlich, da gerade bei Versuchen mit *p*-Toluidin sich merkwürdige Abweichungen in den Moleculardepressionen ergeben haben. Diese Bestimmung wurde, wie alle in dieser Arbeit beschriebenen, mit dem *Beckmann*'schen Apparat ausgeführt.

Moleculardepression des Diazoamidobenzoltoluols.
Gewicht des *p*-Toluidins 10.22 g.

Substanz	Concentration	Depression	Molecular-Depression
0.0865	0.846	0.220	54.8
0.2033	1.989	0.491	52.1
0.3106	3.039	0.760	52.7

Wie zu ersehen, weicht die Moleculardepression dieses Körpers nicht erheblich von der des Diazoamidobenzols (ca. 57) ab.

Nach Ausführung dieser Bestimmung konnte die Umwandlung des Diazoamidobenzols vorgenommen werden. Zu dem Zweck wurden in einem Becherglas 3 g Diazoamidobenzol in 39.7 g geschmolzenem *p*-Toluidin, das durch Destillation gereinigt war, gelöst. Der mittelst eines *Beckmann*'schen Thermometers bestimmte Gefrierpunkt der Lösung lag bei 4.31° der willkürlichen Scala. Zur Umlagerung wurden 2.18 g salzsaures *p*-Toluidin eingetragen (ent-

[1]) Berichte XXI, 2557.

sprechend einem Molekül auf 1 Mol. Diazoamidoverbindung). Dann wurde die Mischung unter Umrühren in einem Bade von der constanten Temperatur 50° erwärmt. In Intervallen von 5 Minuten wurde das Sinken des Gefrierpunktes festgestellt.

Die Berechnung des der Abspaltung eines Moleküls Anilin entsprechenden Gefrierpunktes geschah in folgender Weise: Die Gefrierpunktsdepression muss sich zusammensetzen aus der durch das zugesetzte salzsaure Toluidin und der durch das abgespaltene Anilin bewirkten. Die Depression, die eine gewogene Menge Substanz von bekanntem Moleculargewicht in einer gewogenen Menge eines Lösungsmittels hervorbringt, wird durch die Formel gefunden:

$$\frac{\text{Concentration} \times \text{Moleculardepression.}}{\text{Moleculargewicht.}}$$

Die Concentration der Lösung des salzsauren *p*-Toluidins (Moleculargewicht 143.5) betrug in dem gegebenen Falle 5.491, die Moleculardepression für eine derartige Concentration kann nach den angestellten Versuchen gleich 32,8 gesetzt werden. Daraus berechnet sich die durch das Salz hervorgebrachte Depression zu 1.255°.

Die dem Diazoamidobenzol äquivalente Anilinmenge ist 1.416 g. Die Concentration einer Lösung dieser Menge in 39.7 Toluidin berechnet sich zu 3.567. Nimmt man für dieselben die Moleculardepression zu 48.5 an, so beträgt die 1 Mol. Anilin entsprechende Gefrierpunktserniedrigung 1.860°. Die Gesammtdepression, die bis zur Abspaltung eines Anilinmoleküls eintreten muss, beträgt 3,115°, folglich hat man die Reaction zu unterbrechen, wenn der Gefrierpunkt von 4.31 auf 1.195° gesunken ist.[1])

Bei der Ausführung des Versuches gelang es, da die Gefrierpunktserniedrigung ziemlich rasch verlief, nicht, diesen Punkt genau festzuhalten. Die Unterbrechung der Einwirkung erfolgte bei einer etwas tieferen Temperatur, nämlich bei 1.06°. Die geschmolzene Masse wurde in kaltes Wasser, das zur Bindung der Salzsäure des

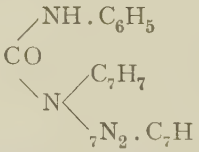
[1]) Die Fehler, welche dieser Art, die Gefrierpunktsdepression zu berechnen, anhaften, sind „Berichte“ XXIV, 2317, besprochen. Sie fallen bei diesen Versuchen nur wenig in's Gewicht.

salzsauren Salzes etwas Natronlauge enthielt, gegossen. Dann wurde unter fortwährendem Umrühren solange verdünnte Essigsäure zugegesetzt, bis alles *p*-Toluidin in Lösung gegangen war.[1]) Dieser Punkt war daran zu erkennen, dass keine zusammengeschmolzenen Klümpchen mehr, sondern nur ein feines gelbes Pulver in der Flüssigkeit schwamm. Dann wurde abgesaugt und die gelbe Masse getrocknet. Ihr Gewicht betrug 3.1 g. Beim Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn zeigte es sich bald, dass kein einheitliches Product vorlag. Vielmehr liess sich die Masse leicht in eine bei 115° schmelzende Substanz, die zuerst herauskrystallisirte, und in unverändertes Diazoamidobenzol spalten. Der bei 115° schmelzende Körper krystallisirte in hellgelben Prismen und zeigte alle Eigenschaften des *p*-Diazoamidotoluols, $C_7H_7 . NH . N_2 . C_7H_7$, worauf auch die Analyse stimmte.

0.1059 g gaben 18 ccm feuchten Stickstoff bei 16.5° und 723 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{15}N_3$
N	18.68	18.67 pCt.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure löste sich die Substanz unter lebhafter Stickstoffentwickelung, mit Phenylcyanat gab sie eine farblose, bei 114° unter Zersetzung schmelzende Verbindung, den von *Goldschmidt* und *Molinari* beschriebenen *p*-Diazotoluol-*p*-tolylphenylharnstoff,



Somit war also nicht das erwartete Diazoamidobenzoltoluol entstanden, sondern das Diazoamidobenzol war zum Theil sofort in Diazoamidotoluol übergegangen, während ein anderer Theil unverändert geblieben war.

[1]) Besondere Versuche mit Diazoamidobenzol haben dargethan, dass durch die Lösung von essigsaurem Toluidin, wenigstens in der Zeit, die ein derartiger Versuch in Anspruch nimmt, keine Veränderung des Diazoamidokörpers bewirkt wird.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Einwirkung solange fortgesetzt, bis die der Abspaltung von zwei Anilinmolekülen entsprechende Depression erreicht war. 1 g Diazoamidobenzol wurde in 30 g *p*-Toluidin gelöst. Gefrierpunkt der Lösung 3.775°. Eingetragen wurden 0.72 g salzsaures Toluidin. Die Reaction wurde wieder bei 50° vollzogen.

Concentration der Lösung des salzsauren Salzes .	= 2.30
Moleculardepression für diese Concentration . .	= 35
Berechnete Depression	= 0.586°
Concentration der Anilinlösung	= 2.15
Moleculardepression	= 48.8
Berechnete Depression	= 1.653°.

Der Gefrierpunkt musste also bei Abspaltung von 2 Mol. Anilin auf 1.536° sinken.

Das Fallen des Gefrierpunktes, das in Intervallen von je 10 Min. festgestellt wurde, erfolgte Anfangs rasch, verlangsamte sich aber, je näher man dem berechneten Endpunkt kam. Nachdem derselbe beinahe erreicht war, bei 1.68°, wurde abgebrochen, da die Masse sich dunkel zu färben begann, was auf die beginnende Bildung von Amidoazotoluol hindeutete. Die Verarbeitung des Reactionsproductes erfolgte in der oben angegebenen Art und Weise. Die vom Toluidin befreite Substanz schmolz nach dem Trocknen bei 113°, nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn wurden sofort die bei 115—116° schmelzenden hellgelben Prismen des *p*-Diazoamidotoluols erhalten. In der Mutterlauge wurden nur ganz unbedeutende Mengen von Amidoazotoluol gefunden.

Bei einem dritten Versuch endlich wurde die Reaction von Diazoamidobenzol und salzsaurem *p*-Toluidin schon unterbrochen, als erst der dritte Theil der der Anilinspaltung entsprechenden Gefrierpunktsdepression errreicht war. Auf diese Weise sollte konstatirt werden, ob nicht wenigstens zu Beginn der Einwirkung Diazoamidobenzoltoluol entstehe, das vielleicht erst bei längerer Dauer des Processes in Diazoamidotoluol übergeht. 2 g Diazoamidobenzol wurden in 30 g *p*-Toluidin gelöst. Gefrierpunkt 3.10°. Hierauf

wurden 1.45 g (1 Mol.) salzsaures *p*-Toluidin eingetragen. Reactionstemperatur 50°.

Concentration der Lösung des salzsauren Salzes . = 4.833
Moleculardepression für diese Concentration . . . = 33
Berechnete Depression . . . . . = 1.11°
Concentration der Anilinlösung ($^1/_3$ der theor. Anilinmenge) . . . . . = 2.097
Moleculardepression für diese Concentration . . . = 49.4
Berechnete Depression . . . . . = 1.11°

Man musste also die Einwirkung bei 0.88° unterbrechen. Thatsächlich erfolgte die Unterbrechung bei 0.82°. Bei der fractionirten Krystallisation aus Ligroïn konnte nur Diazoamidotoluol und Diazoamidobenzol erhalten werden, und zwar letzteres in grösserer Menge als ersteres. Die Körper wurden durch die Schmelzpunkte und die Ueberführung in die zugehörigen Diazoharnstoffe mittelst Phenylcynat identificirt. Die Entstehung von Diazoamidobenzoltoluol als Zwischenproduct war durchaus nicht nachweisbar.

Es scheint also, wie wenn Molekül für Molekül des Diazoamidobenzols sofort in Diazoamidotoluol umgewandelt würde. Durch die Thatsache, dass Diazoamidobenzol durch salzsaures *p*-Toluidin zunächst in Diazoamidotoluol übergeführt wird, erklärt es sich, warum das Endproduct der Umlagerung Amidoazotoluol und nicht ein gemischter Amidoazokörper ist.

b) Diazoamido-*ψ*-cumol.

Diese Verbindung wird aus *ψ*-Cumidin,

$$C_6H_2\overset{1}{N}H_2\overset{2}{C}H_3\overset{4}{C}H_3\overset{5}{C}H_3,$$

bereitet, indem man das Diazochlorid desselben, Diazo-*ψ*-cumolchlorid, $C_6H_2(CH_3)_3N_2Cl$ (1 Mol.) auf die in Natriumacetatlösung suspendirte freie Base (1 Mol.) einwirken lässt, Das aus Ligroïn umkrystallisirte Reactionsproduct bildet grosse hellgelbe Tafeln, die bei 138° schmelzen. (*Noelting* und *Baumann*[1]) gaben den Schmelz-

[1]) Berichte XVIII, 1147.

punkt 130.5° an). Um die Reaction des Körpers mit salzsaurem *p*-Toluidin auf kryoskopischem Wege zu untersuchen, war es nothwendig seine Moleculardepression zu kennen. Die des Abspaltungsproductes, des *ψ*-Cumidins, ist bereits bekannt.[1])

Moleculardepression des Diazoamido-*ψ*-cumols.

Gewicht des *p*-Toluidins = 10.74 g.

Substanz	Concentration	Depression	Molecular-depression
0.1895	1.764	0.410	63.7
0.3073	2.861	0.665	65.3

Die Moleculardepression dieses Diazoamidokörpers ist etwas grösser, als die des Diazoamidobenzols und Diazoamidotoluols, was in der Rechnung zu berücksichtigen ist.

Dass das Diazoamido-*ψ*-cumol bei der Einwirkung von salzsaurem *p*-Toluidin auf die Toluidinlösung eine Abspaltung von 2 Mol. *ψ*-Cumidin erfährt, wurde in der Weise constatirt, dass wieder eine gewogene kleine Menge im *Beckmann*'schen Apparat in *p*-Toluidin gelöst und nach Bestimmung des Gefrierpunktes der Lösung salzsaures Toluidin zugesetzt wurde. Von da an trat ein Sinken des Gefrierpunktes ein, das ungefähr dieser Abspaltung entsprach. Nun wurde die Umlagerung wieder in grösserem Maassstabe ausgeführt.

1.44 g Diazoamidocumol wurden in 42.3 *p*-Toluidin gelöst. Die Reaction wurde bei 50° vorgenommen. Es wurde beabsichtigt, den Process bis zur Abspaltung von 2 Mol. *ψ*-Cumidin fortzuführen.

Concentration der Lösung des salzsauren *p*-Toluidins = 1.726
Moleculardepression für diese Concentration . . = 38
Berechnete Depression . . . . . = 0.457°
Concentration der *ψ*-Cumidinlösung . . . . . = 3.27
Moleculardepression für diese Concentration . . = 55
Berechnete Depression . . . . . = 1.332°

[1]) Berichte XXIV, 2319.

Dem Unterschied der Moleculardepressionen von Diazoamido-ψ-cumol und p-Diazoamidotoluol entspricht eine Gefrierpunktserhöhung von 0.096°.

Bei einer vollständigen Umwandlung in Diazoamidotoluol hätte demnach der Gefrierpunkt auf 1.737° herabsinken müssen.

Indessen erfolgte die Aenderung des Gefrierpunkts nach dem Eintragen des salzsauren Salzes nur sehr langsam, während sehr bald eine Dunkelfärbung der Lösung wahrnehmbar wurde. Darum wurde der Versuch unterbrochen, als ungefähr die Hälfte der Umwandlung vollendet war. Bei der Verarbeitung des Reductionsproductes stellte es sich heraus, dass von der gemischten Verbindung $C_7H_7N_2 . NH . C_9H_{11}$, p-Diazotoluol-ψ-cumidin, die weiter unten beschrieben wird, nichts entstanden war. Hingegen liessen sich durch fractionirte Krystallisation aus Ligroïn erhebliche Mengen von p-Diazoamidotoluol gewinnen, das durch Aussehen, Schmelzpunkt, Ueberführung in den Diazoharnstoff durch Phenylcyanat und Analyse identificirt wurde.

0.1158 g gaben 19.1 ccm feuchten Stickstoff bei 8° und 717 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{15}N_3$
N	18.78	18,67 pCt.

Das Diazoamido-ψ-cumol wird demnach durch salzsaures p-Toluidin in p-Diazoamidotoluol verwandelt.

c) p-Dichlordiazoamidobenzol.

Dieser Diazoamidokörper, dessen Schmelzpunkt übereinstimmend mit früheren Angaben bei 130° gefunden wurde, musste nach Analogie der vorher besprochenen Verbindungen bei der Einwirkung von Toluidinchlorhydrat in Diazoamidotoluol unter Abspaltung von p-Chloranilin übergehen. Um den Process kryoskopisch zu verfolgen, war die Kenntniss der Moleculardepression, welche p-Dichlordiazoamidobenzol und p-Chloranilin im p-Toluidin bewirken, nöthig.

Moleculardepression des *p*-Dichlordiazoamidobenzols
Gewicht des *p*-Toluidins 10.2 g.

Substanz	Concentration	Depression	Molecular-depression
0.0828	0.8112	0.191	62.6
0.1708	1.674	0.386	61.4
0.2913	2.875	0.632	58.6

Die Moleculardepression ist also nur wenig verschieden von der des Diazoamidotoluols.

Moleculardepression des *p*-Chloranilins.
Gewicht des *p*-Toluidins = 10.2 g.

Substanz	Concentration	Depression	Molecular-depression
0.0690	0.676	0.300	57.4
0.2405	2.358	0.940	51.6
0.3172	3.110	1.255	52.8
0.4379	4.293	1.730	52.2

Durch einen Vorversuch überzeugte ich mich, dass salzsaures *p*-Toluidin aus dem Diazoamidokörper 2 Mol. *p*-Chloranilin abspaltet. Dabei wurde aber auch beobachtet, dass die Reaction sehr langsam vor sich geht, und dass die die Bildung von Amidoazokörpern anzeigende Dunkelfärbung sehr bald eintritt.

3 g *p*-Dichlordiazoamidobenzol wurden in 44.4 *p*-Toluidin gelöst. Erstarrungspunkt der Lösung 3.05°. Hierauf wurden 1.43 g salzsaures *p*-Toluidin eingetragen und die Mischung auf 60° erwärmt. Unter Annahme der den Concentrationen entsprechenden Constanten 34 für das salzsaure Salz und 52.5 für das *p*-Chloranilin müsste das Thermometer bei vollständiger Umwandlung um 3.441° sinken.

Die Reaction verlief, dem Vorversuch entsprechend, sehr langsam und unter Dunkelfärbung. Darum wurde, als die Mischung den Erstarrungspunkt 0.93° zeigte, also ungefähr die Hälfte der

p-Chloranilinabspaltung vor sich gegangen war, unterbrochen. Die Reactionsmasse wurde, wie gewöhnlich, mittelst verdünnter Essigsäure von *p*-Toluidin befreit. So wurden 2.8 g einer rothbraunen Masse erhalten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn wurden lange, hellgelbe Nadeln eines bei 123° schmelzenden Diazoamidokörpers erhalten, während aus den Mutterlaugen etwas *o*-Amidoazotoluol krystallisirte. Der bei 123° schmelzende Körper, der seinen Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisiren nicht änderte, gab bei der Analyse Zahlen, welche angenähert, aber durchaus nicht sehr scharf, auf Diazoamidochlorbenzoltoluol, $\left.\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ C_6H_7 \end{matrix}\right\} N_3H$ stimmten.

I. 0.1011 gaben 15.3 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 729 mm Druck.

II. 0.1298 g gaben 0.0817 g Chlorsilber.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{13}H_{12}ClN_3$
N	16.57	—	17.11 pCt.
Cl	—	15.61	14.46 »

Ein Diazoamido-*p*-chlorbenzoltoluol, $C_7H_7 . N_2 . NH . C_6H_4Cl$ habe ich, wie weiter unten beschrieben wird, dargestellt. Dasselbe schmilzt bei 133°, kann also mit der aus *p*-Dichlordiazoamidobenzol gewonnenen Substanz nicht identisch sein. Letztere ist, wie schon aus der Analyse hervorgeht, kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von *p*-Diazoamidotoluol mit unangegriffenem *p*-Dichlordiazoamidobenzol. Wenn man ungefähr gleiche Mengen dieser beiden Verbindungen in Benzol und Ligroïn löst und sie daraus auskrystallisiren lässt, so scheiden sich Nadeln von ganz gleichem Aussehen und dem Schmelzpunkt 123° aus. Der Schmelzpunkt ändert sich beim Umkrystallisiren gleichfalls nicht.

Damit ist erwiesen, dass bei der Einwirkung von salzsaurem *p*-Toluidin auf *p*-Dichlordiazoamidobenzol letzteres zur Hälfte in Diazoamidotoluol verwandelt wurde, das mit dem unangegriffenen Chlorkörper zusammen zu krystallisiren vermag. Das *p*-Dichlordiazoamidobenzol wird also ebenso angegriffen, wie die anderen symmetrischen Diazoamidoverbindungen, indem es ohne Zwischenproduct

in Diazoamidotoluol übergeht. Dass letzteres wirklich bei der Reaction entsteht, wird noch dadurch wahrscheinlich gemacht, dass bei länger dauernder Einwirkung von salzsaurem *p*-Toluidin auf in *p*-Toluidin gelöstes *p*-Dichlordiazoamidobenzol als Endproduct *o*-Amidoazotoluol entsteht. Als eine Lösung des Dichlorkörpers in *p*-Toluidin (1 Th. Diazoamidokörper und 8 Th. Toluidin) mit überschüssigem salzsauren Salz mehrere Stunden lang auf 50—60° erwärmt wurde, bis keine Diazoamidoverbindung in der Mischung vorhanden war, wurde nach Entfernung des *p*-Toluidins durch Wasserdampfdestillation eine Substanz erhalten, die sich als *o*-Amidoazotoluol erwies. Sie wurde durch Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle und nochmalige Krystallisation aus Ligroïn in rothen, bei 118° schmelzenden Nadeln gewonnen.

0.1011 g Substanz gaben 16.7 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{15}N_3$
N	18.30	18.67 pCt.

d) *m*-Dichlordiazoamidobenzol.

Diese Verbindung wurde durch Einwirkung von *m*-Chlordiazobenzolchlorid (1 Mol.) auf in Natriumacetlösung suspendirtes *m*-Chloranilin (1 Mol.) bereitet. Zur Reinigung wurde das hellgelbe Rohproduct in Benzol gelöst und aus dieser Lösung durch Zusatz von Ligroïn gefällt. So wurden mikroskopische, lichtgelbe, drusenförmig angeordnete Nädelchen erhalten, welche in Benzol leicht, in Ligroïn schwer löslich waren und den Schmelzpunkt 107° besassen.

I. 0.141 g gaben 20.4 ccm feuchten Stickstoff bei 13.5° und 707 mm Druck.
II. 0.1194 g gaben 0.1278 g Chlorsilber.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{12}H_9Cl_2N_3$
N	15.84	—	15.79 pCt.
Cl	—	26.70	26.53 »

Um die Reaction dieser Verbindung mit *p*-Toluidin auf kryoskopischem Wege festzustellen, war es nothwendig, die Gefrier-

punktsdepression, welche dieser Körper, sowie das hierbei abgespaltene *m*-Chloranilin im *p*-Toluidin hervorbringt, festzustellen.

Moleculardepression des *m*-Dichlordiazoamidobenzols.
Gewicht des *p*-Toluidins 11.2 g.

Substanz	Concentration	Depression	Molecular-depression
0.1320	1.179	0.246	55.6
0.2443	2.181	0.460	55.6
0.4919	4.392	0.926	56.1

Der Körper wirkt also auf den Gefrierpunkt des *p*-Toluidins nahezu in der gleichen Weise, wie Diazoamidobenzol und Diazoamidotoluol.

Moleculardepression des *m*-Chloranilins.
Gewicht des *p*-Toluidins = 10.75 g.

Substanz	Concentration	Depression	Molecular-depression
0.1950	1.814	0.737	58.2
0.4352	4.048	1.640	51.7
0.6339	5.897	2.401	51.9

Ein Vorversuch zeigte wieder, dass *m*-Dichlordiazoamidobenzol mit salzsaurem *p*-Toluidin unter Abspaltung von zwei Mol. *m*-Chloranilin reagirt. Die Einwirkung ging, wie bei der analogen Paraverbindung, sehr langsam und unter Bildung eines Amidoazokörpers vor sich.

Wegen der nicht sehr bedeutenden Löslichkeit dieser Diazoamidoverbindung wurden nur 0.82 g zum Studium der Reaction verwendet und dieses Quantum in 30 g *p*-Toluidin gelöst. Gefrierpunkt der Lösung 4.49°. Die durch die Eintragung von 0.44 g *p*-Toluidinchlorhydrat (Moleculardepression 37) und die Abspaltung von zwei Mol. *m*-Chloranilin (Moleculardepression 51.7) bewirkte Aenderung

des Gefrierpunktes hätte 1.431 ° betragen sollen. Da die Reaction, welche bei 60 ° vorgenommen wurde, sehr langsam verlief und die Masse sich stark dunkel färbte, wurde bei 3.47 °, nachdem also ungefähr die Hälfte des *m*-Choranilins abgespalten war, der Versuch unterbrochen. Nach Entfernung des *p*-Toluidins blieb eine braungelbe Masse zurück, die aus Ligroïn umkrystallisirt, mikroskopische gelbe Nädelchen bildete, welche bei 90 ° schmelzen. Der Körper war chlorhaltig und zeigte das Verhalten einer Diazomidoverbindung.

Diazoamido-*m*-chlorbenzoltoluol, $\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ {}_mC_6H_8Cl \end{matrix}\right\} N_3H$, konnte nicht vorliegen, denn diese Verbindung, deren Beschreibung weiter unten folgt, zeigt ganz andere Eigenschaften. Man hatte es vielmehr wieder mit einer zusammenkrystallisirenden Mischung von *m*-Dichlordiazoamidobenzol und *p*-Diazomidotoluol zu thun. Dies ging daraus hervor, dass ein Gemenge dieser beiden Körper, aus Ligroïn krystallisirt, eine Substanz von genau demselben Aussehen und demselben, durch Umkrystallisiren sich nicht mehr ändernden Schmelzpunkt ergab.

Das *m*-Dichlordiazoamidobenzol liefert demnach als erstes Umwandlungsproduct *p*-Diazomidotoluol.

e) Diazoamidobenzoltoluol.

Nachdem ich eine Reihe symmetrischer Diazoamidoverbindungen geprüft hatte, zog ich auch einige gemischte in den Kreis der Untersuchungen u. zw. nur solche, in welchem ein *p*-Tolylrest enthalten war. Dieser Tolylrest befindet sich in diesen Substanzen in verschiedener Bindung. Während er im Diazoamidobenzoltoluol, $C_6H_5N = N . NH . C_7H_7$, an die Imidgruppe gebunden ist, enthalten ihn die übrigen von mir untersuchten Körper, denen die allgemeine Formel $RNH . N = N . C_7H_7$ zukommt, mit der Diazogruppe verknüpft. Es schien nun möglich, dass sich diese beiden Klassen von Verbindungen salzsaurem *p*-Toluidin gegenüber verschieden verhalten könnten. Möglicherweise konnte das Diazoamidobenzoltoluol in Diazoamidotoluol übergehen und die übrigen gemischten Körper direct

in isomere Amidoazoverbindungen, oder es konnte auch gerade das entgegengesetzte Reagiren eintreten. Jedenfalls wäre dadurch ein Aufschluss zu erhalten gewesen, ob bei der Reaction eines Diazoamidokörpers, $X.NH.N=N.X$, mit einem salzsauren Salz die Bindung $N=N$ oder $N-NH$ angegriffen werde. Indessen hat sich, wie aus dem Folgenden hervorgeht, ein solcher Unterschied nicht ergeben. Alle untersuchten gemischten Diazoamidokörper, gleichgültig, ob sie die Gruppe $.C_7H_7NH-$ oder $C_7H_7.N=N-$ enthielten, reagirten in gleicher Weise, indem sie in *p*-Diazoamidotoluol übergingen.

2 g Diazoamidobenzoltoluol wurden in 39.5 g *p*-Toluidin gelöst. Der Gefrierpunkt lag bei $2{,}83^0$. Dann wurden 1.36 g salzsaures *p*-Toluidin (1 Mol.) eingetragen, worauf auf 50^0 erwärmt wurde.

Wenn man von dem nicht bedeutenden Unterschied zwischen der vom Diazoamidobenzoltoluol einerseits, dem Diazoamidotoluol andrerseits bewirkten Depression absieht, so musste durch das salzsaure Salz (Moleculardepression für die angewandte Contracention 35) eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.84^0, durch das abgespaltene Anilin (Moleculardepression 49.3) eine solche von 1.19^0 bewirkt werden; wenn der Gefrierpunkt auf 0.82^0 gesunken war, musste die Abspaltung von einem Molekül Anilin vor sich gegangen sein. Als daher der Gefrierpunkt 0.825^0 erreicht war, was sehr rasch und ohne deutliche Farbenveränderung erfolgte, wurde die Einwirkung unterbrochen. Die vom Toluidin in üblicher Weise befreite Masse wog 1.98 g. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn wurde sie in Form von hellgelben Nadeln erhalten, welche bei $115-116^0$ schmelzen. Der Körper gab die dem Diazoamidotoluol entsprechende farblose Verbindung mit Phenylcyanat. Die Analyse bestätigte das Vorliegen von *p*-Diazoamidotoluol.

0.1273 g gaben 22.3 ccm. feuchten Stickstoff bei 23.5^0 und 721 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{15}N_3$
N	18.65	18.67 pCt.

Das Diazoamidobenzoltoluol geht also durch salzsaures *p*-Toluidin glatt in *p*-Diazoamidotoluol über.

f) Diazoamido-ψ-cumol-p-toluol.

Die Verbindung wurde durch mehrstündige Einwirkung von p-Diazotoluolchlorid (1 Mol.) auf ψ-Cumidin (1 Mol.), das in einer Natriumacetatlösung suspendirt war, erhalten. Der ausgeschiedene, hellgelbe Niederschlag wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn gereinigt. So wurden hellgelbe, strahlig angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 106° gewonnen. Der Körper war der Analyse nach Diazoamidocumoltoluol.

0.132 g gaben 19.4 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 726 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{19}N_3$
N	16.57	16.60 pCt.

Zunächst musste die Constitution aufgeklärt werden, denn bekanntlich ist bei gemischten Diazoamidokörpern aus der Bildungsweise ein Schluss auf die Stellung des Imidwasserstoffatoms nicht berechtigt. Der bei 106° schmelzende Körper konnte ebenso gut p-Diazotoluol-ψ-cumidin, $CH_3 . C_6H_4 . N = N . NH . C_6H_2(CH_3)_3$, wie ψ-Diazocumol-p-toluidin, $CH_3 . C_6H_4 . NH . N = N . C_6H_2(CH_3)_3$, sein. Die Constitutionsbestimmung wurde mittelst der Cyanatmethode[1]) ausgeführt.

Gleiche Moleküle Diazoamidocumoltoluol und Phenylcyanat wurden in ätherischer Lösung vermischt. Nach kurzer Zeit schieden sich weisse Nädelchen aus und bald erstarrte die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit Aether gewaschen. Sie schmolzen bei 102° unter Aufschäumen. Der Körper erwies sich bei der Analyse als ein Additionsproduct gleicher Moleküle Diazoamidocumoltoluol und Phenylcyanat.

0.1034 g gaben 13.8 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 727 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{24}N_4O$
N	14.91	15.05 pCt.

Der Diazoharnstoff wurde mit 10 procentiger Schwefelsäure übergossen, worauf in die Mischung Dampf eingeleitet wurde. Es fand eine lebhafte Stickstoffentwicklung statt, mit dem Wasserdampf

---

[1]) *Goldschmidt* und *Holm*, Berichte XXI, 1016; *Goldschmidt* und *Molinari*, Berichte XXI, 2557.

entwichen Phenole und etwas Phenylcyanat, das sich in der Vorlage zu Diphenylharnstoff umsetzte, während sich im Kolben eine braungefärbte, feste Masse abschied. Dieser Körper konnte, je nach der Formel, welche der Diazoamidoverbindung zukam entweder

p-Tolylphenylharnstoff, $CO\begin{<}NH\,.\,C_6H_5\\NH\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3\end{>}$, oder *ψ*-Cumylphenylharnstoff, $CO\begin{<}NH\,.\,C_6H_5\\NH\,.\,C_6H_2(CH_3)_3\end{>}$ sein. Als er durch mehrfaches Umkrystalliren gereinigt war, bildete er weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 211°. Dieser Schmelzpunkt deutete auf Tolylphenylharnstoff. Nun wurde, da die Menge des Körpers zur Analyse nicht ausreichte, zum Vergleich der *ψ*-Cumylphenylharnstoff aus in Benzol gelöstem *ψ*-Cumidin und Phenylcyanat dargestellt. Dieser stellt, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, weisse, seideglänzende Nadeln vor.

0.1096 g gaben 10.9 ccm feuchten Stickstoff bei 11.5° und 712 mm Druck.

	Getunden	Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O$
N	11.15	11.02 pCt.

Dieser Körper schmilzt bei 211—212°. Demnach konnte in der aus dem Diazoharnstoff gewonnenen Verbindung möglicherweise auch Cumylphenylharnstoff vorliegen und die Frage nach der Constitution des Diazoamidocumoltoluols war daher, da die Menge des Spaltungsproductes zur Analyse nicht ausreichte, nicht gelöst.

Nun wurde das Diazoamidocumoltoluol in ätherischer Lösung mit der äquivalenten Menge *p*-Tolylcyanat vereinigt. Aus der Flüssigkeit schied sich ein aus farblosen, flachen Nadeln bestehender Niederschlag aus. Dieselben sinterten bei 120°, schmolzen jedoch über 230°. Hier lag ein Additionsproduct des Diazoamidokörpers mit Tolylcyanat vor.

0.1482 g gaben 19.8 ccm feuchten Stickstoff bei 16.5° und 712 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{26}N_4O$
N	14.53	14.51 pCt.

Bei der Spaltung mit Schwefelsäure im Wasserdampfstrom wurde ein Körper als Rückstand erhalten, der nach mehrmaligem

Umkrystallisiren in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 218° krystallisirte. Der Analyse zufolge lag ψ-Cumyl-p-tolylharnstoff,

$$CO\begin{cases} NH \cdot C_7H_7 \\ NH \cdot C_9H_{11} \end{cases}, \text{ vor.}$$

0.1044 g gaben 10 ccm feuchten Stickstoff bei 15.5° und 726 mm Druck.

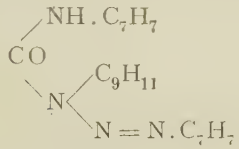
	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O$
N	10.68	10.44 pCt.

Zum Vergleich wurde der ψ-Cumyl-p-tolylharnstoff direct aus ψ-Cumidin und p-Tolylcyanat bereitet. Die aus Alkohol umkrystallisirte Verbindung zeigte dasselbe Aussehen und denselben Schmelzpunkt, wie das Spaltungsproduct des Diazoharnstoffs.

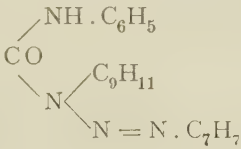
0.1487 g gaben 14 ccm. feuchten Stickstoff bei 15° und 723 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O$
N	10.48	10.44 pCt.

Demnach war das Spaltungsproduct wirklich ψ-Cumyl-p-tolylharnstoff. Daraus folgen für die beiden Diazoharnstoffe die Formel



$$CO\begin{cases} NH \cdot C_7H_7 \\ N\begin{cases} C_9H_{11} \\ N = N \cdot C_7H_7 \end{cases} \end{cases} \quad \text{und} \quad CO\begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ N\begin{cases} C_9H_{11} \\ N = N \cdot C_7H_7 \end{cases} \end{cases}$$



Das Diazoamido-ψ-cumol-p-toluol ist das p-Diazotoluol-ψ-Cumidin $CH_3 \cdot C_6H_4N = N \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ aufzufassen.

Nachdem die Constitution des Diazoamidokörpers festgestellt war, wurde die Moleculardepression, die es in p-Toluidin hervorbringt, bestimmt.

Moleculardepression des Diazoamido-ψ-cumol-p-toluols.
Gewicht des p-Toluidins 10.22 g.

Substanz	Concentration	Depression	Molecular-Depression
0.0908	0.888	0.208	59.2
0.1913	1.871	0.444	59.6
0.3136	3.068	0.714	58.8

Der Körper verhält sich demnach den meisten übrigen Diazoamidokörpern sehr ähnlich.

Die Einwirkung von salzsaurem *p*-Toluidin wurde in diesem Falle nur mit jener Toluidinlösung des Körpers durchgeführt, welche zuletzt bei der Bestimmung der Moleculardepression erhalten wurde.

0.3136 g Diazoamido-*ψ*-cumol-*p*-toluol gaben in 10.22 g Toluidin eine Lösung vom Gefrierpunkt 3.252°. In dieselbe wurden 0.3924 g salzsaures *p*-Toluidin eingetragen, worauf auf 45° erwärmt wurde. Der Erstarrungspunkt sank Anfangs rasch, dann langsamer auf 1.700°. Von da ab nahm er nur sehr langsam ab, während sich die Flüssigkeit immer dunkler färbte. Das salzsaure Salz bewirkte eine Depression von 0.917° (Constante 34), die Abspaltung eines Moleküls *ψ*-Cumidin (Constante 56) würde den Gefrierpunkt um 0.683° erniedrigen. Bei der Bildung von Diazoamidotoluol müsste also der Gefrierpunkt der Toluidinlösung auf 1.652° herabsinken, während die beobachtete Temperatur 1.700° war. Dadurch ist nachgewiesen, dass dies *p*-Diazotoluol-*ψ*-Cumidin sich gegen salzsaures *p*-Toluidin ebenso verhält, wie Diazoamidobenzoltoluol.

g) Diazoamido-*p*-chlorbenzol-*p*-toluol.

Lässt man *p*-Diazotoluolchlorid (1 Mol.) auf *p*-Chloranilin (1 Mol.), das in Natriumacetatlösung suspendirt ist, einwirken, so entsteht ein hellgelber, voluminöser Niederschlag, der nach einigen Stunden abfiltrirt wird. Durch Lösen in Benzol und Zusatz von Ligroïn erhält man lange, strahlenförmig angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 133°, in welchen der erwartete Diazoamidokörper vorliegt.

I. 0.1009 g gaben 15.6 ccm. feuchten Stickstoff bei 17.5° und 726 mm Druck.

II. 0.1588 g gaben 0.0926 g Chlorsilber.

	Gefunden		Ber. für $C_{13}H_{12}ClN_3$
	I.	II.	
N	17.22	—	17.11 pCt.
Cl	—	14.41	14.46 »

Was die Constitution der Verbindung anbelangt, so war nach

der Analogie mit dem Diazoamido-*p*-brombenzol-*p*-toluol zu erwarten, dass in ihr *p*-Diazotoluol-*p*-chloranilin, $CH_3 . C_6H_4 . N = N . NH . C_6H_4Cl$, vorlag. Dies wurde auch durch eine Constitutionsbestimmung nach der Cyanatmethode bestätigt.

Beim Vermengen gleicher Moleküle Diazoamido-*p*-chlorbenzol-*p*-toluol und Phenylcyanat in ätherischer Lösung schieden sich schwach gelblich gefärbte Nädelchen aus, welche mit Aether gewaschen, weiss wurden und bei 122° unter Aufschäumen schmolzen. Die Analyse bestätigte das Vorliegen eines Additionsproductes.

0.1204 g gaben 16.4 ccm feuchten Stickstoff bei 11° und 716 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{17}ClN_4O$
N	15.28	15.36 pCt.

Der Diazoharnstoff wurde in üblicher Weise mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserdampfstrom destillirt. Das im Kolben zurückbleibende Spaltungsprodukt wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist in grossen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 237—238° erhalten. Es war *p*-Chlordiphenylharnstoff,

$$CO\begin{cases} NH . C_6H_5 \\ NH . C_6H_4Cl\,p. \end{cases}$$

I. 0.1002 g gaben 10.2 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 715 mm Druck.

II. 0.0943 g gaben 0.0542 g Chlorsilber.

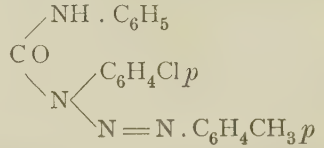
	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{13}H_{11}ClN_2O$
N	11.25	—	11.36 pCt.
Cl	—	14.22	14.40 »

Zum Vergleich wurde das *p*-Chlorcarbanilid direkt durch Erwärmen einer Benzollösung gleicher Moleküle *p*-Chloranilin und Phenylcyanat bereitet. Der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisirten Produktes lag bei 237—238°, das Aussehen war dasselbe, wie das des aus Diazoharnstoff gewonnenen Körpers.

0.123 g gaben 12.4 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 714 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}ClN_2O$
N	11.13	11.36 pCt.

Demnach kommt dem Diazoharnstoff folgende Formel zu:



und der Diazoamidokörper ist *p*-Diazotoluol-*p*-chloranilin $p\text{-}CH_3 . C_6H_4N = N . NH . C_6H_4Cl p\text{-}$.

Moleculardepression des Diazoamido-*p*-chlorbenzol-*p*-toluols.

Gewicht des *p*-Toluidins = 10.0 g.

Substanz	Concentration	Depression	Moleculardepression
0.0765	0.765	0.190	61.0
0.1951	1.951	0.480	60.4
0.3389	3.398	0.805	58.2

Ein Vorversuch mit der letzten, bei Bestimmung der Moleculardepression erhaltenen Lösung ergab wieder, dass salzsaures *p*-Toluidin die Abspaltung eines Moleküls *p*-Chloranilin bewirkt. Um das Reaktionsprodukt isoliren zu können, wurden 3 g Diazoamidokörper in 42.6 g *p*-Toluidin gelöst. Erstarrungspunkt 4.32°. Dann wurden 1.72 g salzsaures *p*-Toluidin zugesetzt, worauf auf 50° erwärmt wurde.

Concentration der Lösung des salzsauren *p*-Toluidins = 4.038
Moleculardepression für diese Concentration . . = 33.5
Depression . . . . . = 0.928°
Concentration der Lösung des *p*-Cloranilins . . = 3.657
Moleculardepression für diese Concentration . . = 52.5
Depression . . . . . = 1.506°

Bei vollständiger Abspaltung musste der Erstarrungspunkt um 2.434° sinken, der Stand des Thermometers auf 1.886° heruntergehen.

Die Einwirkung wurde, da schliesslich der Gefrierpunkt sich nur wenig mehr änderte und die Lösung sich dunkel färbte, beim

Gefrierpunkt 2.063° unterbrochen. Nach Entfernung des *p*-Toluidins blieben 3.95 g einer hellbraunen Masse zurück, aus der beim Umkrystallisiren aus Ligroïn in guter Ausbeute hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 115—116° erhalten wurden, Diazoamidotoluol, während aus den Mutterlaugen kleine Mengen eines in rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 118° krsytallisirenden Körpers, o-Amidoazotoluol, gewonnen wurden. Das Diazoamidotoluol wurde analysirt.

0.1126 g gaben 19.4 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{15}N_3$
N	18.94	18.67 pCt.

Das Vorliegen von Diazoamidotoluol wurde noch durch Ueberführung des bei 115—116° schmelzenden Körpers in den farblosen Diazoharnstoff mittelst Phenylcyanat bestätigt.

Das *p*-Diazotoluol-*p*-chloranilin wird also durch salzsaures *p*-Toluidin in *p*-Diazoamidotoluol verwandelt.

h. Diazoamido-*m*-chlorbenzol-*p*-toluol.

Zur Gewinnung dieses Körpers liess ich *p*-Diazotoluolchlorid (1 Mol.) auf *m*-Chloranilin (1 Mol.), welches in einer Lösung von Natriumacetat suspendirt war, einwirken. Der hellgelbe Niederschlag wurde in wenig heissem Benzol gelötst, worauf Ligroïn zugesetzt wurde. So wurden strahlenförmig angeordnete, citronengelbe Nadeln erhalten, welche bei 103° schmolzen.

I. 0.1125 g gaben 17.5 ccm. feuchten Stickstoff bei 18° und 726 mm Druck.

II. 0.1108 g gaben 0.064 g Chlorsilber.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{13}H_{12}ClN_3$
N	17.18	—	17.11 pCt.
Cl	—	14.28	14.46 »

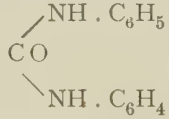
Es war zu erwarten, dass der Körper *p*-Diazotoluol-*m*-chloranilin, $pGH_3 . C_6H_4 . N{=}N . NH . C_6H_4Cl m$ war. Dies wurde auch durch eine Constitutionsbestimmung mittelst der Cyanatmethode erwiesen.

Der aus gleichen Molekülen Diazoamidoverbindung mit Phenylcyanat in üblicher Weise bereitete Diazoharnstoff bildete weisse Nädelchen, welche bei 104° unter Aufschäumen schmolzen.

0.182 g gaben 25.1 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 718 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{17}ClN_4O$
N	15.17	15.36 pCt

Bei der Spaltung mit Schwefelsäure wurde daraus ein Produkt erhalten, das nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 184° vorstellte. Der Körper war *m*-Chlordiphenylharnstoff,

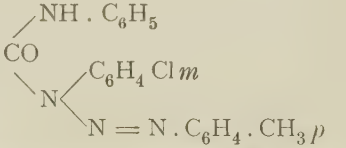


0.135 g gaben 13.6 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 715 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}ClN_2O$
N	11.03	11.36 pCt.

Ein aus Penylcyanat und *m*-Chloranilin durch Erwärmen der beiden Körper in Benzollösung bereitetes Präparat zeigte genau dieselben Eigenschaften.

Der bei 104° schmelzende Diazoharnstoff besitzt demnach die durch die Formel



ausgedrückte Consitution, das Diazoamido-*m*-chlorbenzol-*p*-tololuol ist demnach wirklich *p*-Diazotoluol-*m*-chloranilin $p\text{-}CH_3 . C_6H_4 . N = N . NH . C_6H_4Cl m$.

Moleculardepression des Diazoamido-*m*-chlorbenzol-*p*-toluols.

Gewicht des *p*-Toluidins = 10.1 g.

Substanz	Concentration	Depression	Moleculardepression
0.0933	0.924	0.219	58.7
0.1948	1.908	0.470	60.4
0.3027	2.997	0.735	60.2

Nachdem ein Versuch gezeigt hatte, dass bei der Einwirkung von salzsaurem *p*-Toluidin ein Molekül Chloranilin abgespalten wird, wurde zur Feststellung des Umwandlungsproductes 1 g Diazoamido-*m*-chlorbenzol-*p*-toluol in 30 g *p*-Toluidin gelöst. Die Lösung zeigte den Erstarrungspunkt 3.78°. Nach dem Eintragen von 0.58 g salzsaurem *p*-Toluidin wurde auf 50° erwärmt.

Concentration der Lösung salzsauren Salzes . . = 1.933
Moleculardepression für diese Concentration . . . = 36
Depression . . . . . = 0.485°
Concentration der *m*-Chloranilinlösung . . . . = 1.731
Moleculardepression für diese Concentration . . = 58
Depression . . . . . = 0.819°

Der Gefrierpunkt der Mischung muss nach Vollendung der Chloranilinabspaltung bei 2.476° liegen.

Da schon bei einer etwas höheren Temperatur, bei 2.63° der Gefrierpunkt einige Zeit constant blieb und die Lösung sich dunkler zu färben begann, so wurde nicht weiter erwärmt und die Masse verarbeitet. Aus Ligroïn wurden erhebliche Mengen von *p*-Diazoamidotoluol erhalten, das an der Krystallform, den Schmelzpunkt 115—116° und durch die Ueberführung in den Diazoharnstoff erkannt wurde.

Also auch das *p*-Diazotoluol-*m*-chloranilin geht durch salzsaures *p*-Toluidin in *p*-Diazoamidotoluol über, theilt also dieses Verhalten mit den übrigen untersuchten Diazoamidokörpern.

II. Verhalten von Diazoamidokörpern gegen Anilin und salzsaures Anilin.

a) *p*-Diazoamidotoluol.

Dass *p*-Diazoamidotoluol durch salzsaures Anilin in Anilinlösung in *p*-Toluolazoanilin, $CH_3 . C_6H_4 . NH . N = C_6H_4 = NH$ verwandelt wird, haben schon *Zincke* und *Jänke* (l. c.) beobachtet. Es handelte sich nur darum, zu constatiren, ob diese Reaction in einer einzigen Phase verlaufe oder ob sich intermediär eine neue

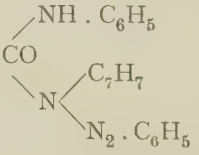
Diazoamidoverbindung bilde. Dies hätte sich auf kryoskopischem Wege am Genauesten feststellen lassen; da indessen das Arbeiten mit Anilin als Lösungsmittel Schwierigkeiten bieten soll und die Bestimmung der Moleculardepressionen der verschiedenen, bei der Reaction in Betracht kommenden Körper sehr zeitraubend gewesen wäre, so habe ich mich damit begnügt, die Einwirkung durch die Färbung der Mischung zu controlliren.

3 g *p*-Diazoamidotoluol wurden in 42 g frisch destillirtem Anilin gelöst, dann wurde salzsaures Anilin (1.72 g) zugefügt und die Mischung ca. 20 Minuten lang auf 50°, bis sich die Flüssigkeit röthlich zu färben begann, erwärmt, dann wurde das Anilin durch Behandeln mit verdünnter Essigsäure entfernt. Der feste Rückstand wurde aus heissem Ligroïn umkrystallisirt. Zunächst schieden sich rothgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 129° aus, aus der Mutterlauge krystallisirten dann dunkelgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 90°. Aus der höher schmelzenden Krystallisation, die den Reactionen nach ein Gemenge von einer Diazoamido- und einer Amidoazoverbindung war, konnte durch häufiges Umkrystallisiren schliesslich das bei 147° schmelzende Toluolazoanilin isolirt werden. Aus dem bei 90° schmelzenden Antheil konnte durch Umkrystallisiren eine bei 85° schmelzende Substanz erhalten werden, welche sich durch diesen Schmelzpunkt, das Aussehen und die Analyse als Diazoamidobenzoltoluol, $C_6H_5N = N . NH . C_6H_4 . CH_3$ p, zu erkennen gab.

0.0864 g gaben 16.0 ccm feuchten Stickstoff bei 16.5° und 715 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{13}N_3$
N	20.23	19.91 pCt.

Zur Identificirung wurde die Verbindung noch mit Phenylcyanat behandelt. Hierbei resultirten weisse Krystalle, die bei 126° unter Aufschäumen schmolzen. Es war demnach der Diazobenzol-*p*-tolylphenylharnstoff,



entstanden, was eine neue Bestätigung dafür war, dass Diazoamidobenzoltoluol vorlag.

Bei einer Ausführung des eben besprochenen Versuchs der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Diazoamidotoluol wurde beim fractionirten Krystallisiren des Reactionsproductes eine kleine Fraction erhalten, die bei 96° schmolz und den Schmelzpunkt beim Umkrystallisiren nicht mehr änderte. Ob wirklich Diazoamidobenzol, womit die betreffende Substanz auch im Aussehen und der Farbe Aehnlichkeit hatte, vorlag, konnte wegen der zu geringen Menge nicht entschieden werden. Bei Wiederholungen des Umlagerungsversuches konnte die betreffende Fraction nicht mehr beobachtet werden.

Jedenfalls ist festgestellt, dass der Bildung von Toluolazoanilin aus Diazoamidotoluol zunächst die Bildung von Diazoamidobenzoltoluol vorangeht.

b) Diazoamidobenzoltoluol.

Ich liess unter verschiedenen Bedingungen salzsaures Anilin auf in Anilin gelöstes Diazoamidobenzoltoluol einwirken. Es gelang aber nicht, aus demselben Diazoamidobenzol zu erhalten. Stets war das einzige Reactionsproduct, das gefasst werden konnte, Toluolazoanilin.

c) *p*-Dichlordiazoamidobenzol.

Bei dieser Verbindung wurde nur geprüft, was das Product längerer Einwirkung von salzsaurem Anilin auf den in Anilin gelösten Diazoamidokörper sei. Dichlordiazoamidobenzol wurde in dem siebenfachen Gewicht Anilin gelöst und mit der äquivalenten Menge Anilinchlorhydrat so lange auf 50—60° erwärmt, bis kein Diazoamidokörper in der Lösung nachweisbar war. Nach Zusatz von Natronlauge wurde das Anilin durch Destillation mit Wasserdampf entfernt. Der feste Rückstand wurde mit Ligroïn ausgekocht, wobei ein Theil ungelöst blieb. Aus der Ligroïnlösung krystallisirte eine Verbindung, die chlorfrei war und sich durch Aussehen, Schmelzpunkt und Analyse als Amidoazobenzol zu erkennen gab.

0.1451 g gaben 28.1 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{11}N_3$
N	21.05	21.31 pCt.

Der in Ligroïn unlösliche Körper krystallisirte aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 118°. Er war nach seinen Reactionen weder ein Diazoamido-, noch ein Amidoazokörper. Eine Untersuchung unterblieb der geringen Ausbeute wegen.

Die Bildung von Amidoazobenzol zeigt an, dass sich das *p*-Dichlordiazoamidobenzol anders gegen salzsaures Anilin verhält, als das *p*-Diazoamidotoluol. Dieses tauscht nur einen seiner beiden Tolylreste gegen Phenyl aus, jenes hingegen muss zwei Moleküle *p*-Chloranilin gegen Anilin austauschen. Es ist jedenfalls zuerst in Diazoamidobenzol übergegangen, das dann bei längerer Einwirkung Amidoazobenzol lieferte. *p*-Dichlordiazoamidobenzol verhält sich also gegen salzsaures Anilin ebenso, wie gegen salzsaures *p*-Toluidin.

III. Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf aromatische Amine bei Ausschluss von Wasser.

Wie schon Eingangs erwähnt wurde, wird nach einer ziemlich verbreiteten Ansicht die Ueberführung der Diazoamidokörper in Amidoazokörper durch salzsaure Salze in der Weise erklärt, dass zunächst die Diazoamidoverbindungen in Diazochloride und freie Amine abgespalten werden und diese sich dann unter Salzsäureabspaltung zu Amidoazokörpern vereinigen. Um die Richtigkeit dieser Erklärungsweise zu prüfen, untersuchte ich die Reaction des festen Diazobenzolchlorids auf aromatische primäre Amine. Wenn z. B. Diazoamidobenzol in Anilinlösung durch salzsaures Anilin in Amidoazobenzol verwandelt wird, so war nach der oben erwähnten Ansicht zu erwarten, dass zunächst Diazobenzolchlorid entstehe, das dann mit Anilin zu Amidoazobenzol zusammentritt. Wird Diazobenzolchlorid in Anilin eingetragen, so findet die Einwirkung dieser beiden Körper unter genau denselben Bedingungen statt, und man müsste die directe Bildung von Amidoazobenzol erwarten. Dies hat sich aber, wie aus dem Folgenden hervorgeht, durchaus nicht bestätigt.

a) Diazobenzolchlorid und Anilin.

1.5 g. Diazobenzolchlorid, das nach der Vorschrift von *Knoevenagel*[1]) aus salzsaurem Anilin und Amylnitrit bereitet war, wurde in der Kälte in 20 g reines, vollständig trockenes Anilin eingetragen. Die Lösung färbte sich sofort dunkelgelb. Sie wurde zunächst in schwache Natronlauge gegossen, um salzsaures Anilin zu zersetzen, worauf soviel verdünnte Essigsäure zugesetzt wurde, bis alles Anilin gelöst war. Die zurückbleibende feste, hellgelbe Masse wurde aus Ligroïn umkrystallisirt. So wurden gelbe Nadeln vom Aussehen des Diazoamidobenzols erhalten, die auch den Schmelzpunkt dieser Verbindung, 96°, zeigten. Durch Einwirkung von Phenylcyanat auf die ätherische Lösung des Reactionsproductes wurden farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 125° gewonnen. Dies sind die Eigenschaften des Diazobenzoldiphenylharnstoffs, $C_6H_5 . NH . CON\begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagdown \\ \diagup \\ N = N . C_6H_5 \end{matrix}$. Demnach lag wirklich Diazoamidobenzol vor. Amidaozobenzol war nicht entstanden.

b) Diazobenzolchlorid und *p*-Toluidin

Gegen die Beweiskraft des eben erwähnten Versuchs hätte der Einwand erhoben werden können, dass die Bildung des Diazoamidobenzols nicht in der Anilinlösung vor sich gegangen sei, sondern erst auf Zusatz von Wasser, als das Diazobenzolchlorid gelöst war und somit die Bedingungen der gewöhnlichen Bildungsweise des Diazoamidobenzols vorhanden waren. Die Gelbfärbung der Anilinlösung konnte durch kleine Mengen Diazoamidobenzol bewirkt worden sein, welche in Folge einer Spur Feuchtigkeit des Anilins entstanden waren. Um diesem Einwand zu begegnen, wurde die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf *p*-Toluidin studirt und zwar zunächst auf kryoskopischem Wege.

In 10.34 g *p*-Toluidin vom Erstarrungswunkt 4.084° der willkürlichen Skala, welche sich in einem Beckmannschen Apparat zur Moleculargewichtsbestimmung befanden, wurden 0.1768 g Diazobenzolchlorid eingetragen. Die Eintragung erfolgte in der Weise,

[1]) Berichte XXIII, 2996.

dass das fein gepulverte Diazochlorid langsam auf die Oberfläche des unter seinen Erstarrungspunkt abgekühlten *p*-Toluidins gestreut wurde, worauf die Masse durcheinandergerührt und geschmolzen wurde. War das Toluidin zu heiss, oder kam zu viel Diazochlorid auf einmal in den Apparat, so trat Gasentwicklung ein. Nach dem Lösen des Diazochlorids war das Toluidin gelb gefärbt und zeigte den Ersarrungspunkt 2.965°. Wurde dann die Masse wieder geschmolzen und der Erstarrungspunkt von Zeit zu Zeit wieder bestimmt, so sank derselbe stetig. Nachdem der Erstarrungspunkt 2.38° erreicht war, traten nach längerm Erwärmen nur geringe Erniedrigungen ein, während sich die Masse immer dunkler färbte.

Wenn die Reaction nach der Gleichung

$$C_6H_5 . N = NCl + 2\,C_7H_7NH_2 = C_6H_5 . N = N . NH . C_7H_7 + C_7H_7 . NH_3Cl$$

verlaufen war, wenn also zunächst Diazoamidobenzoltoluol und salzsaures *p*-Toluidin entstanden waren, so musste eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.654° entsprechend 0.2655 g Diazoamidobenzoltoluol (Moleculardepression 52) und 0.4500 entsprechend 0.1806 g salzsaures *p*-Toluidin (Moleculardepression 37) eintreten, der Gefrierpunkt also auf 2.98° sinken, wärend thatsächlich 2.965° beobachtet wurde. Die weitere Depression entspricht der Verwandlung des Diazoamidobenzoltoluols in *p*-Diazoamidotoluol unter Abspaltung eines Moleküls Anilin. Damit ist der Nachweis erbracht, dass sich das trockene Diazobenzolchlorid mit dem *p*-Toluidin direct zu einem Diazoamidokörper vereinigt.

Um das Reactionsproduct identificiren zu können, wurden 1.5 g Diazobenzolchlorid mit 10 g *p*-Toluidin zusammengebracht. Die beiden Körper wurden in der Kälte mit einander verrieben, wobei die Reaction sofort eintrat, was sich durch intensive Gelbfärbung und Erweichen der Mischung kundgab. Der Brei wurde in weitere 10 g geschmolzenes Toluidin, das auf ca. 45° erwärmt war, eingetragen. Nachdem Alles geschmolzen war, wurde in üblicher Weise das *p*-Toluidin durch Essigsäure entfernt. Der Rückstand wurde aus Ligroïn umkrystallisirt und erwies sich als ein Gemenge von Diazoamidobenzoltoluol und Diazoamidotoluol, welche

Körper durch ihre Schmelzpunkte und die mittels Phenylcyanat dargestellten Diazoharnstoffe erkannt wurden.

IV. Verhalten von Diazoamidokörpern gegen salzsaures Dymethylanilin in Dimethylanilinlösung.

Da, wie in den beiden ersten Abschnitten nachgewiesen wurde, bei der Einwirkung von primären Aminen auf Diazoamidokörper zunächst neue Diazoamidokörper entstehen, die erst in einer weitern Phase der Reaction Amidoazokörper liefern, so konnte auf diesem Wege die Frage nicht gelöst werden, an welcher Stelle der Stickstoffkette, $NH.N=N$, bei der Bildung von Amidoazoverbindungen eine Spaltung derselben eintrete. Dies liess sich aber ermöglichen, wenn man an Stelle primärer Amine ein tertiäres anwandte, da hierbei die Entstehung eines neuen Diazoamidokörpers nicht möglich ist. Zu diesem Zweck wurde die Einwirkung von salzsaurem Dimethylanilin auf in Dimethylanilin gelöste gemischte Diazoamidoverbindungen geprüft.

Noelting und *Binder* haben vor mehreren Jahren das Diazoamidobenzoltoluol, $C_6H_5.N=N.NH.C_7H_7p$, dieser Behandlung unterworfen. Sie fanden, dass sich hierbei Anilin abspaltet, während *p*-Toluolazodimethylanilin, $C_7H_7.N=N.C_6H_4N(CH_3)_2$, oder $C_7H_7.N-N=C_6H_4=N(CH_3)_2$ entsteht. Darnach schien es, wie wenn

die Zerreissung der Stickstoffkette $-NH.N=N-$ an der Stelle der doppelten Bindung erfolgte. Indessen hat meine Untersuchung ergeben, dass diess keine allgemeine Gesetzmässigkeit vorstellt. In manchen Fällen geht die Reaction in dieser Weise vor sich, in anderen findet die Spaltung an der Stelle der einfachen Bindung statt, in einem Fall konnte nachgewiesen werden, dass die Reaction doppelsinnig verläuft, indem ein Theil der Moleküle an der Stelle der doppelten, ein anderer Theil an der Stelle der einfachen Bindung gespalten wird.

a) Diazobenzol-β-naphtylamin.

Diazobenzol-β-naphtylamin, für welches die Formel, $C_6H_5 . N = N . NH . C_{10}H_7\beta$, durch die Untersuchung von *Goldschmidt* und *Molinari* nachgewiesen ist, wurde in dem sechsfachen Gewicht Dimethylanilin gelöst. Dann wurde die der Diazoamidoverbindung äquivalente Menge salzsaures Dimethylanilin zugesetzt und die Mischung solange auf 60° erwärmt, bis eine Probe beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht mehr Stickstoffentwicklung zeigte. Dann wurde die dunkelrothe Masse mit verdünnter Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat, welches das Dimethylanilin und die bei der Reaction entstandene primäre Base enthielt, wurde mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Flüssigkeit wurde mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad erwärmt, wobei gleich zeitig eine Acetylirung erfolgte und der Aether weggedampft wurde. Der Rückstand, ein Gemenge von Dimethylanilin und dem Acetylderivat des primären Amins wurde mit Salzsäure behandelt. Die zurückbleibenden Krystalle erwiesen sich als reines Acetanilid. Folglich war aus dem Diazoamidokörper Anilin abgespalten worden.

Im Rückstand von der Wasserdampfdestillation musste β-Naphtalinazodimethylanilin, $C_{10}H_7N_2 . C_6H_4 . N(CH_3)_2$, enthalten sein. Die dunkelgefärbte Masse liess sich indessen nicht reinigen. Zwar konnten durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroïn kleine Krystalle erhalten werden, doch verschmierten dieselben schnell beim Liegen an der Luft. Es scheint, dass das Naphtalinazodimethylanilin durch das salzsaure Dimethylanilin weiter verändert wird. Jedenfalls ergiebt sich aus dem Auftreten von Anilin als Spaltungsproduct, dass die Reaction nach der Gleichung:

$$C_{10}H_7NH - N = N . C_6H_5 + C_6H_5 . N(CH_3)_2$$
$$= C_6H_5NH_2 + C_{10}H_7N_2 . C_6H_4 . N(CH_3)_2$$

verläuft, also der Eingriff in das Molekül des Diazoamidokörpers an der doppelten Bindung erfolgt.

Ich habe den als zweites Reactionsproduct erwarteten Amidoazokörper direct dargestellt, indem ich β-Diazonaphtalinchlorid auf eine Natriumacetat im Ueberschuss enthaltende wässerig-alkoholische Lösung von Dimethylanilin einwirken liess. Der auffallende gelb-

braune Niederschlag wurde aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirt. So wurde das β-Naphtalinazodimethylanilin in gelbbraunen Krystallen vom Schmelzpunkt 174° erhalten.

0.1502 g gaben 20.2 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 719 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{17}N_3$
N	14.95	15.27 pCt.

b) *p*-Bromdiazoamidobenzol.

Der Diazoamidokörper, dem die Formel, $C_6H_5 . N = N . NH . C_6H_4Br$*p*, zukommt, wurde in gleicher Weise, wie die Naphtalinverbindung, mit salzsaurem Dimethylanilin behandelt. Aus dem mittels Wasserdampf übergetriebenen Oel wurde mittelst Essigsäureanhydrid ein Acetylkörper erhalten, der roh bei 145° schmolz. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde der Schmelzpunkt der Substanz geändert, bis er bei 165° constant blieb. Dies deutete auf das Vorliegen von Acet-*p*-bromanilid, was durch die Analyse bestätigt wurde.

0.120 g gaben 0.1053 g Bromsilber.

	Gefunden	Ber. für C_8H_8BrNO
Br	37.32	37.38 pCt.

Aus der Mutterlauge schieden sich zunächst noch Krystalle des Bromacetanilids aus, zum Schluss aber eine Substanz, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol Aussehen und Schmelzpunkt des Acetanilids zeigte. Sie wurde durch Erhitzen mit Salzsäure verseift und lieferte hierbei Anilin, das durch seine Farbenreactionen nachgewiesen wurde. Demnach werden aus dem *p*-Bromdiazoamidobenzol sowohl *p*-Bromanilin, als auch Anilin abgespalten. Die Reaction war demnach in doppeltem Sinne verlaufen:

1) $C_6H_5 . N = N . NH . C_6H_4Br + C_6H_5 . N(CH_3)_2$
$= C_6H_5NH_2 + C_6H_4Br . N = N - C_6H_4 - N(CH_3)_2$

2) $C_6H_5 . N = N . NH . C_6H_4Br + C_6H_5 . N(CH_3)_2$
$= C_6H_4Br . NH_2 + C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . N(CH_3)_2.$

Nach den Mengen der beiden Acetylkörper zu schliessen reagirt der grössere Theil der Moleküle des Diazoamidokörpers im Sinne von Gleichung (2).

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation war wieder stark verschmiert, so dass die Isolirung der Amidoazokörper nicht gelang.

Das noch nicht beschriebene *p*-Bromdimethylamidoazobenzol wurde direct durch Einwirkung von *p*-Bromdiazobenzolchlorid auf eine wässerig-alkoholische Lösung von Dimethylanilin bei Anwesenheit von Natriumacetat bereitet. Der entstehende ziegelrothe Niederschlag krystallisirte aus Weingeist in prächtigen, hellrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 156°.

I. 0.1431 g gaben 0.0875 g Bromsilber.
II. 0.1379 g gaben 17 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 723 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{14}BrN_3$
	I.	II.	
Br	26.02	—	26.31 pCt.
N	—	13.78	13.81 »

c) *m*-Nitrodiazoamidobenzol.

Das *m*-Nitrodiazoamidobenzol, $C_6H_5 . N = N . NH . C_6H_4NO_2m$, gab bei der Einwirkung von salzsaurem Dimethylanilin *m*-Nitranilin, das durch den Schmelzpunkt 141° der Acetylverbindung erkannt wurde. Die Abspaltung von Anilin konnte nicht constatirt werden.

Der Process verläuft also im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5 . N = N . NH . C_6H_4NO_2m + C_6H_5 . N(CH_3)_2$$
$$= C_6H_4\begin{cases} NO_2\ (3) \\ NH_2\ (1) \end{cases} + C_6H_5N = N . C_6H_4N(CH_3)_2$$

d) *p*-Nitrodiazoamidobenzol.

Diese Verbindung, für welche die Formel $C_6H_5 . N = N . NH . C_6H_4 . NO_2p$ nachgewiesen ist, lieferte *p*-Nitranilin als Spaltungsproduct, das zum geringern Theil mit dem Dimethylanilin überdestillirte, zum grösseren Theil aber bei dem gebildeten Amidoazokörper zurückblieb. Die Wirkung ist demnach auch hier im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5 . N = N . NH . C_6H_4 . NO_2 p + C_6H_5 . N(CH_3)_2$$
$$= C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \ (4) \\ NH_2 \ (1) \end{cases} + C_6H_5N = N . C_6H_4N(CH_3)_2$$

verlaufen.

V. Discussion der erhaltenen Resultate.

Durch die in den ersten zwei Abschnitten dieser Arbeit mitgetheilten Beobachtungen über die intermediäre Bildung neuer Diazoamidoverbindungen, welche der Entstehung der Amidoazokörper vorangeht, ist zunächst eine Erklärung erbracht, wie die Verdrängung der Radicale bei solchen Processen vor sich geht. Wenn z. B. *o*-Amidoazotoluol aus Diazoamidobenzol und salzsaurem *p*-Toluidin entsteht, eine Reaction, die durch Gleichung

$$C_6H_5N = N . NH . C_6H_5 + 2C_7H_7NH_2$$
$$= C_7H_7 . NH . N = C_7H_6 = NH + 2C_6H_5NH_2$$

ausgedrückt wird, so erfolgt nach meinen Versuchen die Verdrängung der Phenylreste durch Tolyl nicht in einer Reaktion mit der Bildung des Amidoazokörpers, sondern zunächst entsteht *p*-Diazoamidotoluol, das dann in normaler Weise in die isomere Amidoazoverbindung übergeht:

1) $C_6H_5 . N = N . NH . C_6H_5 + 2C_7H_7NH_2$
$= C_7H_7 . N = N . NH . C_7H_7 + 2C_6H_5NH_2$

2) $C_7H_7 . N = N . NH . C_7H_7 = C_7H_7 . NH . N = C_7H_6 = NH.$

So lassen sich alle derartigen, mitunter ganz abnorm erscheinenden Bildungen von Amidoazokörpern sehr einfach erklären.

Weiter ist durch die im dritten Abschnitt mitgetheilten Resultate nachgewiesen, dass die bisherige Erklärung des Uebergangs von Diazoamidokörpern in isomere Amidoazokörper nicht richtig sein kann. Man darf nicht mehr annehmen, dass bei dieser Reaction intermediär ein Diazochlorid gebildet wird, dass dann auf Kernwasserstoffe des Amins einwirkt, denn wenn Diazochloride unter den bei der Umlagerung vorherrschenden Bedingungen auf Amine einwirken, entstehen durchaus nicht sofort Amidoazokörper, sondern

Diazoamidokörper, die erst bei längerer Einwirkung des gleichzeitig gebildeten salzsauren Salzes die Umlagerung erleiden. Auch die Thatsache, dass die Spaltung der Stickstoffkette, $N = N . NH$, nicht immer so erfolgt, dass die Gruppe $N = N$ hierbei erhalten bleibt, spricht gegen diese Interpretation.

Um eine befriedigendere Erklärung zu finden, muss man sich zunächst über die Wirkungsweise des salzsauren Salzes eine Vorstellung bilden. Man konnte annehmen, dass dasselbe in der Aminlösung elektrolytisch dissociirt wäre, also gespalten in die Jonen $X . NH_3$ und Cl. Dagegen spricht aber das Ergebniss der kryoskopischen Untersuchung, sowie auch ein Versuch, welchen Herr Dr. *Barth* so freundlich war, bezüglich der Leitfähigkeit einer Lösung von salzsaurem Anilin in Anilin auszuführen. Wie uns Herr Dr. *Barth* mittheilt, ist die Leitfähigkeit einer solchen Lösung so gering, dass man eine Dissociation des Salzes in derselben nicht annehmen kann.

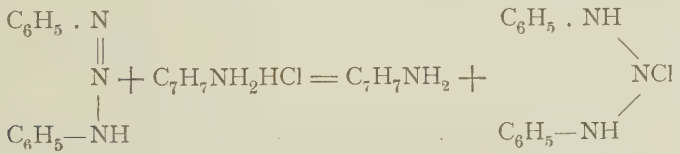
Man könnte weiter die Annahme machen, dass das Salz $X . NH_3Cl$ sich an die doppelte Bindung von zwei Stickstoffatomen anlagere, dass man also zu dem Complex

$$\begin{array}{l} Y . — N — — N — NH . Y \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \quad\;\; NH_3XCl \end{array}$$

gelangt, der dann wieder verändert wird. Auch dies ist nicht wahrscheinlich, denn in dem Fall wäre zu erwarten, dass Salze von Ammoniumbasen gleichfalls eine Einwirkung auf Diazoamidokörper hervorbrächten. Nun habe ich mich aber überzeugt, dass das Trimethylphenyliumchlorid, $C_6H_5N(CH_2)_3Cl$ vollständig wirkungslos ist. Es bleibt demnach wohl nichts anderes übrig, als die Wirkung des salzsauren Salzes auf die in demselben enthaltene Salzsäure zurückzuführen. Will man unter dieser Annahme den Process erklären, so muss man dreierlei berücksichtigen. Erstens ist die Einwirkung keine momentan in der ganzen Menge des Diazoamidokörpers verlaufende, sondern sie erfordert eine gewisse Zeit zu ihrer Vollendung. Zweitens kann das salzsaure Salz successive zwei verschiedene Reactionen bewirken, zunächst die Umwandlung des Diazoamidokörpers in einen anderen, dann die Umlagerung des

letzteren in den isomeren Amidoazokörper. Die erste Reaction braucht geringere Zeit, die zweite längere. Drittens ist zu berücksichtigen, dass die Diazoamidokörper, die ja unzweifelhaft eine asymmetrische Constitution besitzen, bei den hier beschriebenen Reactionen sich so verhalten, wie wenn sie symetrisch constituirt wären. Diazoamidobenzol z. B. wird in *p*-Toluidinlösung durch salzsaures *p*-Toluidin so verändert, dass beide Phenylreste sofort gegen zwei Tolylreste ausgetauscht werden. Selbst ganz zu Anfang der Reaction gelingt es nicht, Diazoamidobenzoltoluol nachzuweisen. Ebenso verhalten sich alle übrigen, zwei gleiche Radicale enthaltenden Diazoamidokörper gegen *p*-Toluidin und zum Theil auch gegen Anilin. Nur das *p*-Diazoamidotoluol bildet Anilin gegenüber eine Ausnahme, indem nur ein Tolylrest gegen Phenyl ausgewechselt wird. Das symmetrische Reagiren geht auch aus den Versuchen über das Verhalten gemischter Diazoamidokörper gegen *p*-Toluidin hervor. Gleichgültig, wie sie constituirt sind, liefern dieselben stets Diazoamidotoluol. Auch beim Uebergang in Diazoamidokörper müssen die Diazoamidoverbindungen als symmetrisch constituirte Körper reagiren, da nach den Versuchen mit Dimethylanilin die Stellung des an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatoms bei dieser Reaction nicht berücksichtigt wird.

Unter Berücksichtigung dieser Thatsachen wird sich der Process vielleicht folgendermassen erklären lassen: Wenn ein Molekül Diazoamidobenzol in der Lösung zu einem Molekül salzsaurem *p*-Toluidin in solche Nähe kommt, dass die Valenzen der doppelten Stickstoffbindung ihre Anziehung geltend machen können, wird die Salzsäure sich an die doppelte Bindung anlagern:



Ein solches Anlagerungsproduct wird aber in der Toluidinlösung nicht fortbestehen können. Es ist bekannt, dass Basenreste, die an negative Radicale gebunden sind, durch grosse Mengen einer andern Base verdrängt werden können. So giebt ja Harn-

stoff bei Einwirkung von viel Anilin Ammoniak ab und liefert Diphenylharnstoff. Di-*o*-tolylthioharnstoff giebt beim Erwärmen mit Anilin Diphenylthioharnstoff unter Abspaltung von *o*-Toluidin. Aehnlich wird das symmetrisch gebaute Anlagerungsproduct reagiren.

$$\begin{matrix} C_6H_5.NH \\ \\ C_6H_5.NH \end{matrix}\!\!>\!NCl + 2C_7H_7NH_2 = \begin{matrix} C_7H_7NH \\ \\ C_7H_7NH \end{matrix}\!\!>\!NCl + 2C_6H_5NH_2$$

Der Körper $\begin{matrix} C_7H_7NH \\ \\ C_7H_7NH \end{matrix}\!\!>\!NCl$ giebt an das ihn umgebende *p*-Toluidin Salzsäure ab und geht in Diazoamidotoluol über. So lange nun Moleküle von Diazoamidobenzol noch vorhanden sind, wird bei einem die Salzsäureanlagerung begünstigenden Zusammentreffen derselben mit dem Toluidinsalz die Bildung des chlorhaltigen symmetrischen Zwischenkörpers, der Austausch von Anilin gegen Toluidin und die Bildung von Diazoamidotoluol sich wiederholen.

Wenn das Diazoamidotoluol gegenüber dem Diazoamidobenzol vorherrscht oder letzteres ganz verschwunden ist, wird die Salzsäure sich direkt an Diazoamidotoluol anlagern können. Das Anlagerungsproduct

$$\begin{matrix} C_7H_7—NH \\ \\ C_7H_7—NH \end{matrix}\!\!>\!NCl$$

wird die Salzsäure zum Theil wieder an Toluidin abgeben, zum Theil wird es bei einer die Umsetzung begünstigenden Stellung der in seiner Umgebung befindlichen Toluidinmoleküle mit denselben im Sinne folgender Gleichung reagiren können.

$$\begin{matrix} C_7H_7NH \\ \\ C_7H_7NH \end{matrix}\!\!>\!NCl + HC_7H_6.NH_2 = HCl + \begin{matrix} C_7H_7.NH \\ \\ C_7H_7.NH \end{matrix}\!\!>\!N—C_7H_6NH_2.$$

Indem dieses Product Toluidin abspaltet, entsteht der Amidoazokörper:

$$\begin{matrix} C_7H_7NH \\ \\ C_7H_7NH \end{matrix}\!\!>\!N.C_7H_6.NHH = C_7H_7NH_2 + C_7H_7NH.N:C_7H_6:NH.$$

In ähnlicher Weise lassen sich alle Umwandlungen von Diazoamidokörpern in Amidoazokörper interpretiren.

Durch diese Erklärungsweise wird unter Anderm verständlich, warum die erste Phase der Reaction, die Entstehung des neuen Diazoamidokörpers schneller verläuft, als die Ueberführung in den Amidoazokörper. Zu ersterer Reaction muss nur die eine Bedingung eintreffen, dass sich Diazoamidoverbindung und salzsaures Salz so zu einander stellen, dass die Anlagerung von Chlorwasserstoff stattfinden kann, bei der Bildung des Amidoazokörpers hingegen muss nicht nur diese Bedingung erfüllt sein, sondern auch die zweite, dass gleichzeitig ein Molekül der Base in eine solche Stellung zum Additionsproduct tritt, dass das Chlor desselben einen Kernwasserstoff herausnehmen kann.

Auch die Beobachtung, dass salzsaure Salze in wässriger Lösung die Umwandlung von Diazoamidokörpern nur äusserst langsam bewirken, während die Reaction in alkoholischer und besonders in Aminlösung rascher vor sich geht, wird durch die obige Annahme erklärt. Die dissociirende Wirkung des Wassers verhindert eben die Bildung des salzsäurehaltigen Zwischenproductes in gleicher Weise, wie etwa die Bildung von salzsauren Salzen schwacher Basen.